

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

Japanese Laid-Open Patent Publication No. 50-21012

Date of Publication of Application: March 6, 1975

Title of Application: A Method of Manufacturing A Thermal Shock Resistant Honeycomb Structural Body

Date of Application: June 23, 1973

Application Number: 48-71191

Applicant: Nihon Glass Kabushiki Kaisha

Inventor: Masayuki KANENO

Translation of Claims

1. A method of manufacturing a thermal shock resistant honeycomb structural body, wherein the honeycomb structural body of integral construction is manufactured to have Si_3N_4 as a major component and to have more than $1\text{m}^2/\text{g}$ of specific surface area, comprising steps of:

forming a plastic viscous composition by adding clay mineral of less than 10% by weight which substantially includes SiO_2 more than 50% by weight to metallic silicone powder having particle size of less than 100μ , or by adding organic plasticizer to monovalent metallic silicone powder having particle size of less than 100μ ;

extruding the composition into honeycomb shape;

drying the extruded honeycomb structural body; and

sintering the dried structural body in nitrogen gas or in reducing atmosphere of nitrogen and hydrogen.



特 許 願



昭和 50 年 6 月 25 日

特許庁長官 三 宅 幸 夫 殿

1. 発明の名称

ダイヤモンド・セラミックスハニカム構造体の製造法

2. 発明者

トヨタ自動車株式会社
愛知県常滑市常滑乙八幡77番地の1

代表者 金 野 正 幸

(ほか1名)

3. 特許出願人

愛知県名古屋市中区栄区須田町2番56号

(400) 日本碍子株式会社

代表者 橋 田 寛 隆

4. 代理人

所 東京都千代田区有明3丁目2番4号
郵便番号 100
有明ビルディング7階 電話 (581) 2241番 (代表)

(5925) 氏 名 井 堀 士 杉 村 暁 秀

(ほか1名)



① 日本国特許庁

公開特許公報

① 特開昭 50-21012

④ 公開日 昭50.(1975) 3. 6

② 特願昭 48-71191

② 出願日 昭48(1973) 6. 23

審査請求 有 (全4頁)

庁内整理番号

⑤ 日本分類

7059 41

20(3)C231

7161 41

20(3)A12

7059 41

20(3)C239

6941 32

51 D51

明 細 書

1. 発明の名称 耐熱衝撃性ハニカム構造体の製造法

2. 特許請求の範囲

粒度100μ以下の金属珪素粉末に、 SiO_2 を実質的に50重量%以上含む粘土鉱物を10重量%以下添加するか、あるいは粒度100μ以下の金属珪素粉末単体に、有機質可塑剤を加えて、可塑性のある粘糊性組成物となし、この組成物をハニカム状に押出成形し、この成形物を乾燥後窒素または酸素と水素を含む還元性雰囲気中で焼成することにより、 Si_3N_4 を主成分とし、1g/cm²以上の比表面積を有する一体構造のハニカム構造体を製造することを特徴とする耐熱衝撃性ハニカム構造体の製造法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は耐熱性、耐熱衝撃性に優れたセラミックスハニカム構造体の製造法に関するもので、特に従来法では作り得なかつた、 Si_3N_4 を主成分とする複雑な形状を有する肉の薄いハニカム構造体

を容易にしかも安価に製造する方法に関するものである。

従来内燃機関等の排気ガス浄化装置に使用されるセラミックス質のハニカム構造体としては焼結可能な無機質粒子で、可塑性を有するセラミック薄板を作り、これを成付けして別のセラミック薄板とともにハニカム状に組み立てて焼成するか、あるいはパイプを押し出して結束し、焼結して一体構造としたものや、有機質組体で、ハニカム原形を作りセラミックス質の泥漿を塗布含浸し、焼成したものなど、いろいろの製法によるハニカム構造体が用いられているが、これらのハニカム構造体の材質としては、リチア系磁器、コージュライト、ムライト、溶融石英のような酸化物系のセラミック材料が使われていた。

しかし、これら従来の酸化物によるセラミックハニカム構造体は、いずれも融点が低いため例えば内燃機関の失火により排気ガスの温度が1500℃程度まで上昇した場合には溶融してしまい全く浄化能力を失うのみならず、排気の通気抵抗も大

きくなり、エンジンに大きな負荷がかかるなど多くの欠点を有し、さらに、これらの材質よりなるハニカム構造体に白金触媒等を担持させるためには、比表面積を大きくするため、必ずハニカム構造体全体表面に γ -アルミナのコーティングをしなければならず、従つて、設備的にも工程的にも、価格的にも欠点が多くさらに γ -アルミナのコーティングを行つて触媒を担持させても、1,000 μ 以上の温度になると γ -アルミナ粒子成長したり γ -アルミナに転移して、触媒面積が数十分の一以下に低下するため実用性がなくなるなどの理由により、極めて使用条件が厳しく、従つて耐熱衝撃性ととも、耐熱性に優れ、かつ、 γ -アルミナのコーティングの不要な触媒担持用ハニカム構造体が強く要望されていた。

本発明の耐熱衝撃性ハニカム構造体の製造法は、従来のハニカム構造体の欠点を解決し、耐熱性、耐熱衝撃性がともに優れ、かつ触媒担持に先立つて、 γ -アルミナのコーティングが不要なハニカム構造体を製造する方法であり、粒度100 μ 以

下の金属珪藻粉末に SiO_2 を実質的に50重量%以上含む粘土鉱物を10重量%以下添加するか、あるいは粒度100 μ 以下の金属珪藻粉末単味に有機質可塑剤を加えて可塑性のある粘稠性組成物となし、その組成物をハニカム状に押出成形し、その成形物を乾燥後、窒素または酸素と水素を含む還元性雰囲気中で焼成して1 m^2/g 以上の表面積を有する Si_3N_4 を主成分とする一体構造のハニカム構造体を製造する耐熱衝撃性ハニカム構造体の製造法である。

さらに、詳しく本発明の耐熱衝撃性ハニカム構造体の製造法について述べれば、粒度100 μ 以下の粒子から成る金属珪藻粉末単味あるいは粒度100 μ 以下の金属珪藻に、 SiO_2 を実質的に50重量%以上含む、好ましくは粒度10 μ 以下の粒子から成る粘土鉱物例えば、ベントナイト、カオリン、ボールクレー等を0.1重量%以下混合した混合物中にさらに有機質可塑剤の水溶液、(例えば酢酸ビニールまたはポリエチレンオキサイド)を加え、混合液を用いて押し出し成形可能な可塑

性のある粘稠性組成物に充分混練し、この調整された原料混合物を押出物の貫通孔の断面形状が円、三角形、四角形およびその他の多角形等となる金型を用いて複雑な形状をした肉の薄いハニカム構造体に押出成形し、ついで乾燥して水分を除去した後、電気炉に入れ、酸化雰囲気にて有機質可塑剤を焼成除去した後、窒素または酸素と水素の混合ガスを含む還元性雰囲気中で、1400~1450 μ まで加熱焼成し、窒化処理を行うことによつて、1 m^2/g 以上の比表面積を有する Si_3N_4 を主成分とする一体構造のハニカム構造体を製造する方法である。

すなわち、本発明の製造法によれば、従来全く存在しなかつた、 Si_3N_4 を主成分とする一体構造のハニカム構造体を製造することができるものであり、さらに、焼成物の焼成収縮はほとんどないので、寸法精度の良いハニカム構造体を得られるうえに、従来の酸化物系のものに比べて、粒度の大きい1 m^2/g 以上の大きな比表面積が得られるので触媒担持に先立つて γ -アルミナコーティン

グを施す必要は、全くないハニカム構造体を得られるものである。また粘土鉱物中の主成分である SiO_2 は、窒化処理工程中に金属珪藻粉末と反応して、 Si_3ON_2 を生成することが知られている(特公昭44-15291号公報)。こうして得られる Si_3ON_2 の耐熱性、耐熱衝撃性は Si_3N_4 とほとんど同じ位、優れており、本発明により得られるセラミックハニカム構造体の主要な成分である Si_3N_4 の特徴を損なうものではない。

次に、本発明の限定理由を述べれば、金属珪藻粉末の粒度が100 μ を超えると、肉の薄いハニカム構造体の押出成形が困難となるほか、製品の比表面積が1 m^2/g 以上とならないからであり、また金属珪藻粉末と混合する粘土鉱物の化学成分として、 SiO_2 が実質的に50重量%未満の場合には、 SiO_2 以外の成分、例えば Al_2O_3 などが、ハニカム構造体の耐熱性、耐熱衝撃性に悪影響を及ぼすからである。なお SiO_2 を実質的に50重量%以上含むというのは粘土質鉱物の成分中で仮焼により容易に揮散する水分などのいわゆる強熱減

管 (Ignition Loss) といわれるものを除いた残りの実質的成分の中で、 SiO_2 を50重量%以上含むという意味である。また粘土鉱物を10重量%を超えて加えた場合には、 SiO_2 以外の成分が必然的に増加するので、ハニカム構造体の耐熱衝撃性に悪影響を及ぼす。

次に本発明の実施例を説明する。

第1表に記載する組成の本発明による原料調合物に、有機質可塑剤として、酢酸ビニールを5重量%、水を20重量%加えた後、混合機を用いて可塑性のある粘糊性組成物とし、金型を用いて、貫通孔の断面口径が1.7mm、肉厚が0.8mmの断面形状が四角形から成る外径30mmのハニカム構造体を押し出し成型した。ついで、この成型体を乾燥して水分を除去した後、電気炉に入れ、最初、酸化性雰囲気にて有機質可塑剤を焼成除去した後、窒素90容置%、水素10容置%の混合雰囲気にて1400℃、8時間加熱焼成して酸化処理を行い、本発明による耐熱衝撃性ハニカム構造体を得た。

なお比較のために、第1表に示すような従来の

コージエライト組成、スポンジメソ組成、ムライト組成のハニカム構造体を押し出し成型によって製作し、焼成は空気中で1400℃、5時間行つたものを用意した。第1表に示した各種ハニカム構造体について、比表面積、X線回折による結晶の同定、耐熱性、耐熱衝撃性及び耐圧強度を比較測定した。結果は第1表に示す通りである。

第 1 表
各種ハニカム構造体の特性比較表

原料組成		各種組成										耐熱性		比表面積		比表面積	
		粘土質成分		SiO ₂ 含有量		SiO ₂ 含有量		SiO ₂ 含有量		SiO ₂ 含有量		SiO ₂ 含有量		SiO ₂ 含有量		SiO ₂ 含有量	
成分	組成	粘土質成分	SiO ₂ 含有量	SiO ₂ 含有量	SiO ₂ 含有量	SiO ₂ 含有量	SiO ₂ 含有量	SiO ₂ 含有量	SiO ₂ 含有量	SiO ₂ 含有量	SiO ₂ 含有量	SiO ₂ 含有量	SiO ₂ 含有量	SiO ₂ 含有量	SiO ₂ 含有量	SiO ₂ 含有量	SiO ₂ 含有量
1	90	粘土質成分	SiO ₂ 含有量	SiO ₂ 含有量	SiO ₂ 含有量	SiO ₂ 含有量	SiO ₂ 含有量	SiO ₂ 含有量	SiO ₂ 含有量	SiO ₂ 含有量	SiO ₂ 含有量	SiO ₂ 含有量	SiO ₂ 含有量	SiO ₂ 含有量	SiO ₂ 含有量	SiO ₂ 含有量	SiO ₂ 含有量
2	98	粘土質成分	SiO ₂ 含有量	SiO ₂ 含有量	SiO ₂ 含有量	SiO ₂ 含有量	SiO ₂ 含有量	SiO ₂ 含有量	SiO ₂ 含有量	SiO ₂ 含有量	SiO ₂ 含有量	SiO ₂ 含有量	SiO ₂ 含有量	SiO ₂ 含有量	SiO ₂ 含有量	SiO ₂ 含有量	SiO ₂ 含有量
3	94	粘土質成分	SiO ₂ 含有量	SiO ₂ 含有量	SiO ₂ 含有量	SiO ₂ 含有量	SiO ₂ 含有量	SiO ₂ 含有量	SiO ₂ 含有量	SiO ₂ 含有量	SiO ₂ 含有量	SiO ₂ 含有量	SiO ₂ 含有量	SiO ₂ 含有量	SiO ₂ 含有量	SiO ₂ 含有量	SiO ₂ 含有量
4	97	粘土質成分	SiO ₂ 含有量	SiO ₂ 含有量	SiO ₂ 含有量	SiO ₂ 含有量	SiO ₂ 含有量	SiO ₂ 含有量	SiO ₂ 含有量	SiO ₂ 含有量	SiO ₂ 含有量	SiO ₂ 含有量	SiO ₂ 含有量	SiO ₂ 含有量	SiO ₂ 含有量	SiO ₂ 含有量	SiO ₂ 含有量
5	99	粘土質成分	SiO ₂ 含有量	SiO ₂ 含有量	SiO ₂ 含有量	SiO ₂ 含有量	SiO ₂ 含有量	SiO ₂ 含有量	SiO ₂ 含有量	SiO ₂ 含有量	SiO ₂ 含有量	SiO ₂ 含有量	SiO ₂ 含有量	SiO ₂ 含有量	SiO ₂ 含有量	SiO ₂ 含有量	SiO ₂ 含有量
6	100	粘土質成分	SiO ₂ 含有量	SiO ₂ 含有量	SiO ₂ 含有量	SiO ₂ 含有量	SiO ₂ 含有量	SiO ₂ 含有量	SiO ₂ 含有量	SiO ₂ 含有量	SiO ₂ 含有量	SiO ₂ 含有量	SiO ₂ 含有量	SiO ₂ 含有量	SiO ₂ 含有量	SiO ₂ 含有量	SiO ₂ 含有量
7	80	粘土質成分	SiO ₂ 含有量	SiO ₂ 含有量	SiO ₂ 含有量	SiO ₂ 含有量	SiO ₂ 含有量	SiO ₂ 含有量	SiO ₂ 含有量	SiO ₂ 含有量	SiO ₂ 含有量	SiO ₂ 含有量	SiO ₂ 含有量	SiO ₂ 含有量	SiO ₂ 含有量	SiO ₂ 含有量	SiO ₂ 含有量
8	85	粘土質成分	SiO ₂ 含有量	SiO ₂ 含有量	SiO ₂ 含有量	SiO ₂ 含有量	SiO ₂ 含有量	SiO ₂ 含有量	SiO ₂ 含有量	SiO ₂ 含有量	SiO ₂ 含有量	SiO ₂ 含有量	SiO ₂ 含有量	SiO ₂ 含有量	SiO ₂ 含有量	SiO ₂ 含有量	SiO ₂ 含有量
参考例		粘土質成分	SiO ₂ 含有量	SiO ₂ 含有量	SiO ₂ 含有量	SiO ₂ 含有量	SiO ₂ 含有量	SiO ₂ 含有量	SiO ₂ 含有量	SiO ₂ 含有量	SiO ₂ 含有量	SiO ₂ 含有量	SiO ₂ 含有量	SiO ₂ 含有量	SiO ₂ 含有量	SiO ₂ 含有量	SiO ₂ 含有量
実施例		粘土質成分	SiO ₂ 含有量	SiO ₂ 含有量	SiO ₂ 含有量	SiO ₂ 含有量	SiO ₂ 含有量	SiO ₂ 含有量	SiO ₂ 含有量	SiO ₂ 含有量	SiO ₂ 含有量	SiO ₂ 含有量	SiO ₂ 含有量	SiO ₂ 含有量	SiO ₂ 含有量	SiO ₂ 含有量	SiO ₂ 含有量

目：ハニカムが破壊して原形を保持せず。

(注4) 軸方向に耐圧強度をオートグラフにより測定した。

(注5) 迅速表面積測定装置により、窒素ガスを吸着させて、比表面積を測定した。

以上述べた通り、本発明の耐熱衝撃性ハニカム構造体の製造法によれば、従来全く存在しなかつた、 Si_3N_4 を主成分とする一体構造で、かつ1 μ/g 以上の大きな表面積を有するハニカム構造体が製造でき、例えば内燃機関の排気ガス浄化触媒を担持する担体として使用する場合は、従来必要としていた素体表面の γ -アルミナコーティングが不要であり、かつ、 γ -アルミナがないので、1700℃程度まで充分に使用できるものであり、従来の酸化物系のハニカム構造体と比べて、格段に耐熱性、耐熱衝撃性に優れたハニカム構造体が得られ、産業上、極めて有用である。

5. 添附書類の目録

- (1) 明 細 書 1 通
(2) 図 面 1 通
(3) 願 書 副 本 1 通
(4) 委 任 状 1 通

6. 前記以外の発明者、特許出願人または代理人

(1) 発 明 者

(2) 代 理 人

所 東京都千代田区麹町3丁目2番4号
郵便番号 100
麹町ビルディング7階 電話(581)2241番(代表)

(7205) 氏 名 弁 理 士 杉 村 興 作

手 続 補 正 書

昭和 年 月 日

特許庁長官 審 査 部 長 殿

1. 事件の表示

昭和 年 特 許 願 第 71191 号

2. 発明の名称

耐熱衝撃性ハニカム構造体の製造法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

(406) 日本碍子株式会社

4. 代 理 人

東京都千代田区麹町3丁目2番4号
麹町ビルディング7階
電話(581)2241番(代表)

(5925) 弁 理 士 杉 村 曉 秀
外 名 特 許 弁 理 士

代理人弁理士 杉 村 曉 秀
外 名 特 許 弁 理 士

5.

6. 補正の対象

明細書中発明の詳細な説明の欄

7. 補正の内容 (訂正の通り)

1. 明細書第3頁第7行「 γ -アルミナ粒子成長」を「 γ -アルミナが粒子成長」に訂正する。

2. 第4頁第7行「表面積」を「比表面積」に訂正する。

3. 同頁第17行「0.1」を「10」に訂正する。

4. 第5頁第18行～第19行「格段の大きい」を「格段に大きい」に訂正する。

5. 第9頁第1段中最後段「ムライトコランダム」を「ムライト、コランダム」に訂正する。

7. 第11頁第7行「表面積」を「比表面積」に訂正する。